

회분식 전해조에서 PCB 식각폐수의 재생 및 구리의 회수

남 상 철 · 남 중 우 · 탁 용 석 · 오 승 모*

인하대학교 공과대학 화학공학과, *서울대학교 공과대학 공업화학과
(1996년 6월 14일 접수, 1997년 1월 28일 채택)

Regeneration of PCB Etchants and Copper Recovery in a Batch-type Electrolytic Cell

Sang Cheol Nam, Chong Woo Nam, Yongsug Tak, and Seung Mo Oh*

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Inha Univ., Incheon 402-751, Korea

*Dept. of Chem. Tech., College of Eng., Seoul National Univ., Seoul 151-742, Korea

(Received July 14, 1996, Accepted January 28, 1997)

요 약 : 인쇄회로기판의 식각폐수를 전기화학적 방법을 이용하여 양극에서 이를 재생하고, 음극에서 구리를 석출하기 위한 실험을 행하였다. 양극에서의 Cu(I)의 산화에 따른 Cu(I)/Cu(II) 변화는 Pt와 Ag/AgCl/4M KCl 전극사이의 전위차를 이용하여 측정하였으며, 반응의 진행에 따른 양극에서의 염소기체 발생은 용액내에 Cu(I)의 농도를 일정치 이상으로 유지시키고, 비다공성 흑연전극을 이용하여 억제할 수 있었다. 그리고, 음극에서의 구리석출은 전류밀도 360 mA/cm², 구리이온농도 12 g/l일 때 가장 효율적이며 석출된 구리는 dendrite구조임을 알 수 있었다. 또한 석출효율과 회수방법을 고려할 때 음극으로서 Ti전극을 사용할 경우 가장 우수한 효율을 얻을 수 있었다. 전해온도가 증가함에 따라서 전류효율은 낮아졌으며, 전력효율은 50°C에서 최대값을 나타내었다.

Abstract : Anodic regeneration of PCB etchant and cathodic deposition of copper using electrochemical method has been studied. Cu(I)/Cu(II) concentration ratio as a function of Cu(I) oxidation at the anode was measured from the potential difference between platinum and Ag/AgCl/4M KCl electrodes. Chlorine gas evolution was minimized by maintaining Cu(I) concentration above a specific concentration and using non-porous graphite electrode. Dendritic copper deposition was observed at the cathode and the optimum conditions for Cu deposition was identified as the current density of 360 mA/cm², and copper concentration of 12 g/l. Titanium was the most effective cathode material which showed a higher current efficiency and copper recovery. The current efficiency decreased with increasing temperature, but the highest power efficiency was achieved at 50°C.

1. 서 론

금속의 채취, 정련, 도금, 식각등으로부터 나오는 폐액은 용액중에 인체에 유해한 금속이온들을 다량 함유하고 있어, 이를 처리하기 위한 연구가 다각적으로 진행되어 왔다. 그중에서도 전기화학적 방법을 이용한 용액중의 금속이온의 회수 및 재생에 관한 연구는 자원재활용

및 환경오염방지 측면에서 유리할 뿐만 아니라 청정 에너지인 전기를 사용하므로, 많은 학자들로부터 연구의 대상이 되어왔다. 일반적으로 금속이온을 함유한 폐수의 처리는 회석, 혼합, 침전등의 화학적방법[1]을 들 수 있으나, 막대한 양의 화학적 중화제의 사용 및 슬러지 처리방법의 대두라는 커다란 문제점을 야기시켰다. 그 중에서도 특히, PCB(Printed Circuit Board)는 그 위에 전

자부품을 탑재하여, 그 사이를 전기적으로 접속시키기 위한 매체로서, 전자 부품 산업의 발달과 함께 고밀도화, 다층화 등이 추진되어 양적, 질적 팽창을 가져오게 되었으며, 이에 따른 식각폐액 증가에 대한 처리가 커다란 문제점으로 떠오르게 되었다. PCB 식각공정에 대해 간략히 살펴보면, 기관에 부착된 구리의 두께는 일반적으로 17~50 μm 로서, 50~70 %의 구리를 식각공정에 의해 제거하여 회로를 구성하게 된다[2]. 식각방법으로는 전기화학적 방법과 화학적 방법의 두가지로 나눌 수 있으며, 전기화학적 방법은 기관을 양극으로 사용하여 에칭하는 것으로서, 식각반응이 진행됨에 따라 전기적 접촉성을 유지시키기 어려운 단점 때문에 사용되어 오지 못하였으나, 최근 표면에 전기이중층 충전된 탄소입자를 PCB 기관위에 분사시킴으로써 구리를 산화시켜 제거하는 방법이 보고된 바 있다[2]. 그러나, 대부분은 화학적 방법을 이용하며, 다양한 종류의 식각액이 사용되고 있다. 지금까지는 주로 산성 FeCl_3 용액이 사용되어 왔지만, 에칭속도가 느린 단점으로 인하여, 현재는 산성 CuCl_2 용액, 또는 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ 용액이 가장 많이 사용되고 있으며, 이때의 식각 반응을 화학식으로 표현하면 다음의 (1)식과 같다[3].



일반적으로 $\text{Cu}(\text{I})$ 은 불안정하므로 평형상태는 왼쪽으로 치우치지만, $\text{Cu}(\text{II})$ 가 적절한 착화합물을 형성하여 안정화되면 평형은 오른쪽으로 이동하여, 에칭을 촉진시키게 된다. 에칭시 발생하는 폐액은 염소나 과산화수소와 같은 화학적 산화제를 첨가하여 $\text{Cu}(\text{II})$ 로 산화시켜 식각용액으로 재사용하는 방법으로 처리하고 있으며, 산화제로 인한 부피증가분은 철로 구리이온을 환원시켜 일부는 회수하고 나머지는 염기를 가하여 산화물형태로 전환시켜 매립하고 있다. 이러한 화학적 처리방법은 식각용액의 농도를 변화시켜 에칭속도를 저하시킬 뿐만 아니라, 산화제의 첨가에 의한 용액의 부피증가라는 이차오염을 창출하였다. 이는 폐수처리시 구리의 일부가 회수된다 하더라도 막대한 양의 폐액처리 문제는 여전히 존재하는 것이다. 전기화학적 방법을 이용하여 용액 중의 금속이온을 제거하는 연구는 구미, 일본 등 선진국들에 의해 최근에 활발히 진행되고 있으며, 환경에 대한 영향을 고려할 때 기술개발이 시급하다[4, 5~10]. 식각용액의 재생공정은 식각반응의 역반응으로서, 양극과 음극으로 분리하여 반응이 진행되며, 그 반응식을 Table 1에 나타내었다. 전해조의 양극에서는 반응 1)과 같은

Table 1. Possible Oxidation-Reduction Reactions on Electrodes

No. electrode	reaction	$E^\circ(\text{V vs.NHE})$
1	$\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$	+0.153
2 anode	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$	+1.360
3	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{e}^-$	+1.230
4	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.521
5	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.337
6 cathode	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0.153
7	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
8	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$	chemical rxn
9	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0

$\text{Cu}(\text{I})$ 의 산화반응 및 용액중의 염소이온 존재에 따른 2, 3)의 부반응도 함께 수반하게 되며, 음극에서는 4, 5)의 구리이온의 환원반응과 동시에 수소발생에 따른 pH의 증가로 인하여 전극표면에 구리의 수산화물이 형성되어 전류의 흐름을 방해할 수 있다. 또한, 용액중에 녹아있던 산소도 환원되어 7)과 같은 부반응을 나타내게 된다. 이러한 부반응들은 양극과 음극에서의 전류효율을 감소시키고 동시에 전극의 안정성에 커다란 영향을 주는 주된 요인으로 작용하게 된다. 본 연구에서는 이러한 부반응을 억제하기 위한 전극재질 및 그 형태에 대하여 조사하였고, 용액의 부피증가 없이 식각용액을 재생하고 구리를 석출하는 공정을 개발하기 위한 실험으로서 회분식 전기분해조 내에서의 최적 전해조건을 검토하였다. 또한, 이때 석출되는 구리의 조건에 따른 형상변화 및 경제성을 고려한 최적 전력량을 산출하였다.

2. 실험

2.1. 모델 폐액의 제조

모델 폐액 제조에 사용된 CuCl , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 염산은 모두 1급시약을 사용하였다. 양극에서의 $\text{Cu}(\text{I})$ 의 산화정도를 측정하기 위하여, 용액중의 $\text{Cu}(\text{I})$ 의 농도가 최대가 되도록 $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Cu}(\text{II})$ 의 초기질량비를 1:4 (w/o), 총 농도를 120 g/l가 되도록 CuCl 과 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 4M 염산에 녹여 양극전해질로 사용함과 동시에, 이를 4M 염산으로 10배 희석하여 음극전해질로 사용하였다. 모델 폐액중의 $\text{Cu}(\text{I})$ 은 공기중에서 Fig. 1에 나타낸 것과 같

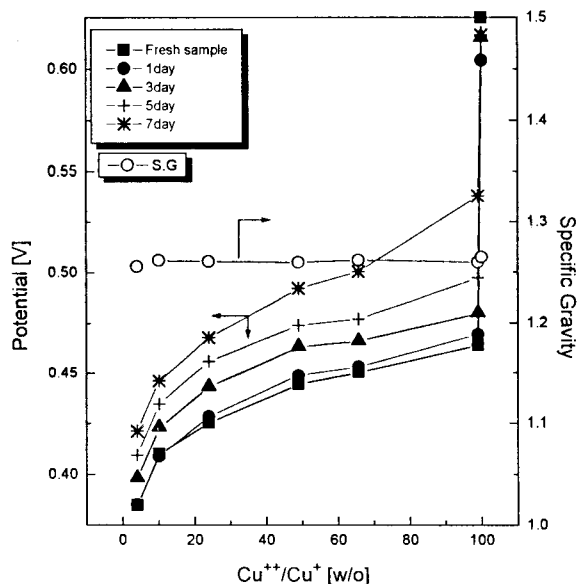


Fig. 1. Calibration curves obtained from the potential variation during the autooxidation in air.

이 산소와 반응하여 산화하므로, 이러한 영향을 최소화하기 위하여 폐액 제조 후 즉시 실험에 사용하였다.

2.2. 폐액중의 구리 이온 농도 측정

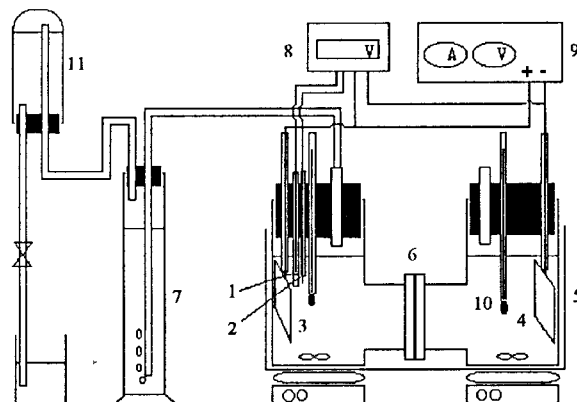
폐액중의 전체 구리이온의 양은 ±0.001 범위내의 비중변화를 측정할 수 있는 액체 비중계를 이용하여 용액의 비중을 측정하였으며, Cu(I)의 양은 일정온도의 용액내에서 Ag/AgCl/4M KCl 기준전극과 Pt전극사이의 전위차 측정으로부터 얻었다. 또한, 전체 구리이온과 Cu(I)의 차로부터 Cu(II)의 양을 정량하였다.

2.3. 구리 환원반응에 대한 속도론적 고찰

음극에서의 Cu(I), Cu(II)의 환원에 대한 속도상수는 회전전극(RDE)을 이용하여 다음과 같은 mixed controlled levich 식으로부터 구하였다[11].

$$\frac{1}{i_D} = \frac{1}{nFAk_f(E)C^*} + \frac{1}{0.620nFAC^*D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}}$$

i_D (mA)는 전류, n (eq/mol)은 유효전자수, k_f (cm/s)는 속도상수, ν (cm²/s)는 전해질의 동점도, C^* (mol/l)는 bulk용액에서의 구리이온 농도, ω (rad/s)는 회전전극의 각속도이며, D (cm²/s)는 확산 계수이다. 전극으로는 원판 모양의 0.283 cm²의 티타늄을 사용하였으며, electrode rotator는 일본 HOKUDO DENKO사의 HR-



1. Ag/AgCl reference electrode
 2. Pt
 3. Graphite
 4. Titanium
 5. Water bath
 6. Cation exchange membrane
 7. KI solution
 8. Multimeter
 9. Power supply
 10. Thermometer
 11. Water

Fig. 2. Schematic diagram of electrolytic cell.

103A를 사용하였다. EG&G 273A Potentiostat(미국)을 각 전극에 연결하여 GPIB board를 장착한 IBM PC로 제어 및 측정하였으며, 이때 온도는 40℃로 일정하게 유지하였다.

2.4. 전해조의 제작 및 전해

Fig. 2와 같은 회분식 전해조를 제작하여 양극으로는 흑연을, 음극으로는 티타늄을 사용하였고, 전극면적은 모두 16 cm²으로 하였으며, 전극의 종류에 따른 효율을 측정하기 위하여 전극을 교환할수 있도록 설계하였다. 이때, 양이온 교환막(CMX, Tokuyama corp., Japan)을 사용하여 양극과 음극을 분리하였다. 양극실과 음극실 모두 교반하였으며, 온도에 따른 영향을 관찰하기 위해, 항온조내에서 일정하게 온도를 유지시켰다. 전극의 전처리로서 흑연은 30분간 초음파 세척하였으며, 티타늄은 진한 염산과 Soap으로 탈지하였다. 실험조건은 전류밀도 160~460mA/cm², 반응시간 600~4500sec, 반응온도 20~70℃, 음극전해질의 구리이온 농도 9.6~24 g/l의 범위내에서 조절하여 반응을 진행시켰으며, PT 15-30DC Power supply(Power Tech. 한국)로 전류를 인가하였고, 음극의 종류에 따른 수소과전압의 측정은 EG&G 273A Potentiostat(미국)을 사용하였다. 전해가 진행되는 동안 양극에서 발생하는 염소의 양은 양극실을 밀봉시킨 후 KI 용액으로 염소 기체를 흡수시켜 요오드 적정법으로 분석하였다[12].

2.5. 석출된 구리의 형상관찰 및 전류효율 측정

음극에서 석출된 구리는 감압 플라스크속에서 구리표면위에 남아있는 산을 제거하기 위하여 증류수로 충분히 세척 후 오븐에서 1시간동안 건조시킨 다음 무게를 측정하여 전류효율을 구하였고, 공기중에서의 산화를 방지하기 위해 질소분위기하에서 보관한 후, SEM (HITACHI X-650 scanning electron microscope)을 이용하여 전류밀도 및 온도에 따른 그 형상을 관찰하였다. 전류효율은 패러데이법칙에 의해 이론 석출량을 산출하여 실제 석출량과의 비로 구하였으며, 이때 속도론적 고찰로부터 2전자 반응이 지배적임을 알 수 있었다. 전력효율은 일정 전류밀도에서 양 전극사이의 간격을 최소로 할 때 측정되는 전압을 최소 cell전압으로 보고, 이를 실제 cell전압으로 나눈 전압효율과 전류효율을 곱함으로써 구하였다.

$$\text{Current efficiency}(\%) = \frac{\text{deposited copper}}{\text{theoretically deposited copper}} \times 100$$

$$\text{Voltage efficiency}(\%) = \frac{\text{minimum cell voltage}}{\text{real cell voltage}} \times 100$$

$$\text{Power efficiency}(\%) = \text{Current efficiency} \times \text{Voltage efficiency}$$

실험절차를 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 토론

3.1. 용액중의 구리 이온 농도 측정

용액중의 금속이온에 대한 정성 및 정량분석은 일반적으로 AA, ICP등을 이용하나, 금속이온의 농도가 큰 경우에는 회석에 의한 오차율이 증가하여 그 분석에 대한 신뢰성을 저하시킨다. 이 경우에도 마찬가지로 일반적인 방법에 의한 분석결과는 오차를 무시할 수 없었으므로, 이러한 단점을 해결하기 위하여 용액을 회석하지 않고 그 비중을 측정하여 전체 구리이온의 양을 구하였다. Fig. 3에서와 같이 전체 구리이온 농도가 증가함에 따라 비중도 직선적으로 증가한다는 사실과 Fig. 1의 Cu(I), Cu(II)의 질량비의 변화가 비중변화에는 아무런 영향도 미치지 못함은 비중측정으로부터 얻은 결과가 매우 정확함을 입증해 주고 있다. 양극에서의 Cu(I)의 양은 용액중의 구리의 전체 질량을 120 g/l로 유지시키고 Cu(I)과 Cu(II)의 질량비를 바꾸어 Pt와 Ag/AgCl/4M KCl 전극으로 전위차법에 의한 평형전위(OCP)를 측정함으로써 구하였다. Fig. 1은 이에 대한 calibration curve

Table 2. Flow Diagram of Experiments

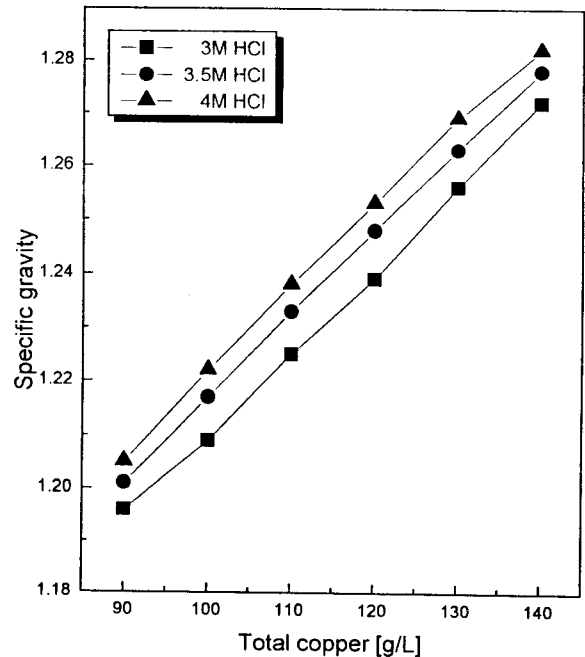
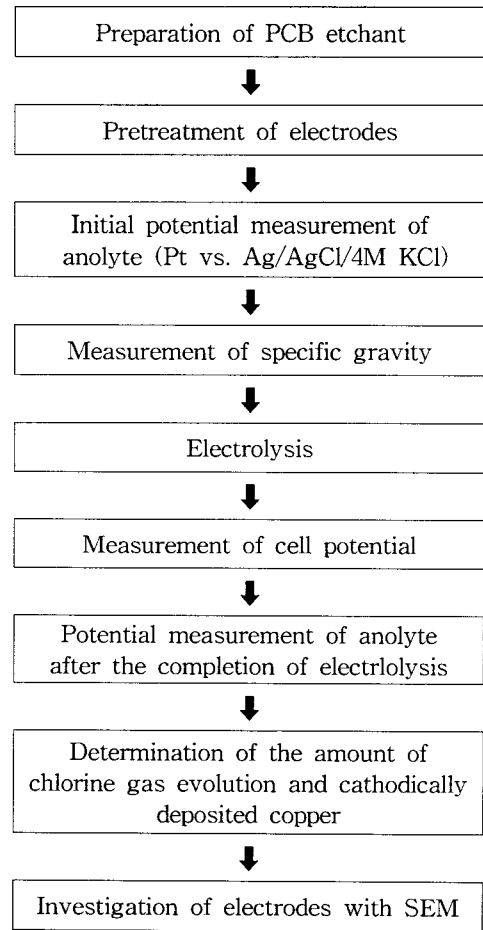


Fig. 3. Specific gravity measurement as a function of total copper concentration.

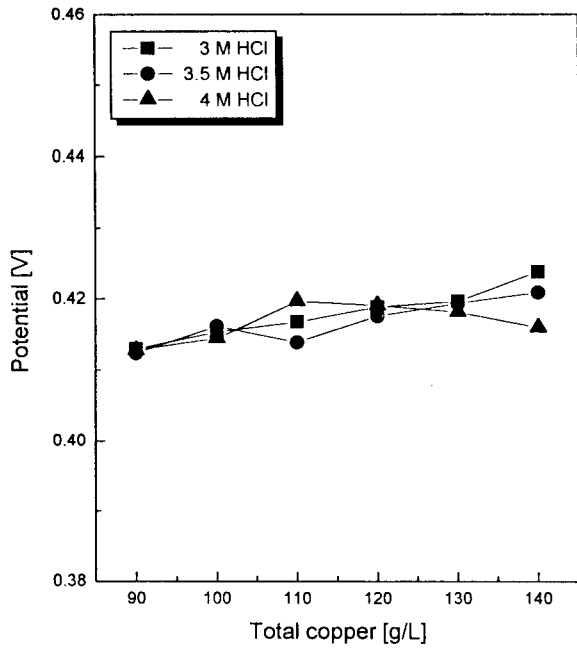
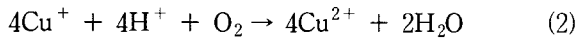


Fig. 4. Potential of anolyte measured between Pt and Ag/AgCl electrode with varying total copper([Cu⁺]:[Cu²⁺]=1:10 (w/o)).

로서 Cu(I), Cu(II)의 질량비가 증가할수록 전위는 지수증가함을 보여줌으로서 Nernst 식을 잘 만족시킴을 알 수 있다[13]. 이는 Cu(I), Cu(II)의 질량비를 일정하게 고정하고, 전해질인 염산의 농도를 변화시켰을 때, 전위는 일정한 값을 갖는다는 Fig. 4의 사실로부터 양극 전해질의 전위를 결정짓는 요인은 Cu(I)/Cu(II)의 비라는 사실에 기인한 것이다. 이때, Cu(I)은 공기중의 산소와 반응하여 Cu(II)로 산화됨을 전위값의 시간에 따른 증가로부터 알 수 있었으며, 이때의 반응식은 다음의 (2)식과 같다[14].



평형전위값은 온도에 따라 매우 민감하게 반응하여 온도의 증가에 따라 직선적인 증가를 나타내고 있음이 측정되었으며, 이는 Nernst식의 온도항을 잘 만족 시켜준다고 할 수 있다. 그러므로, Cu(I)의 산화정도를 측정하기 위해서는 일정한 온도 설정이 매우 중요한 요인으로서 작용하며, 온도의 증가에 따른 전위의 증가가 Cu(I)의 산화에 기인하는 것이 아니라는 것을 알 수 있다.

3-2. 음극 환원반응에 대한 속도론적 고찰

음극 티타늄에서의 구리석출에 대한 환원속도는 회전전극을 이용하여 CuCl과 CuCl₂각각의 전해질에 대해 동

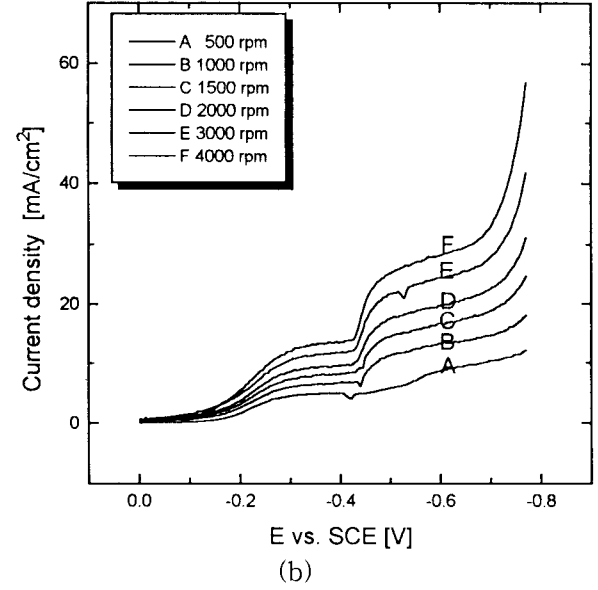
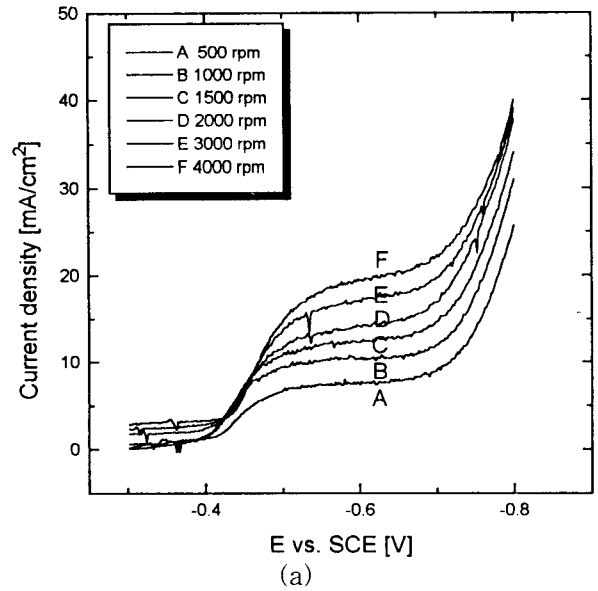


Fig. 5. Linear sweep voltammograms recorded with titanium electrode at 40°C(scan rate : 20mV/s, (a) 0.01M CuCl/4M HCl (b) 0.01M CuCl₂/4M HCl).

일전위에서의 환원속도를 비교하였다. Fig. 5에서는 각 전해질에 대한 전류-전압곡선을 나타내고 있으며, 전극의 회전속도에 따라 한계전류밀도가 명확히 구분되며, 출몰물질이 Cu(II)일 경우 2단계 반응을 수행함을 알 수 있다. 이때, 각 단계는 Fig. 6에서와 같이 이론적으로 도출한 한계전류밀도와 실험에 의해 측정된 값의 기울기로부터 1전자 반응을 수반하고 있음을 알 수 있다. Fig. 7은 동일한 환원전위에서의 ω^{-1/2}과 i⁻¹의 관계를 나타내고 있으며, mixed controlled levich식의 절편으로

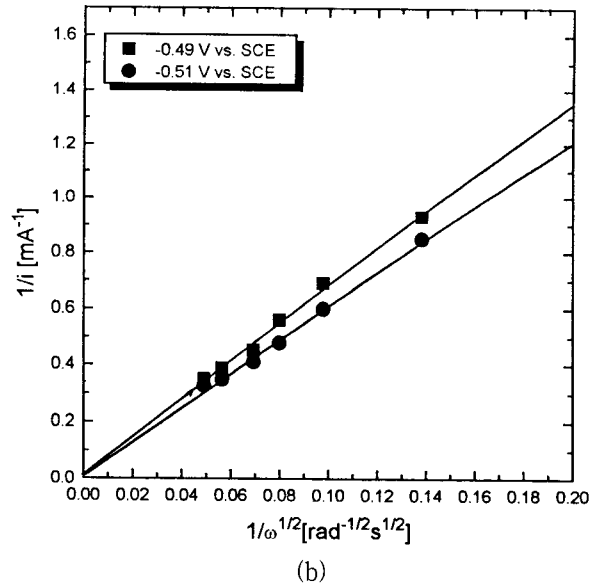
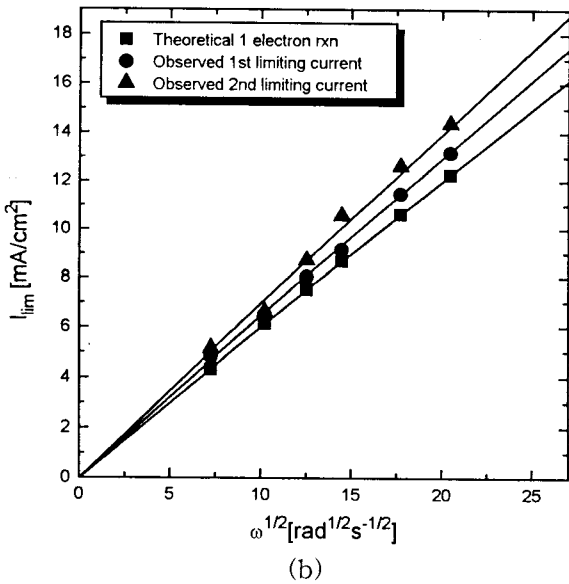
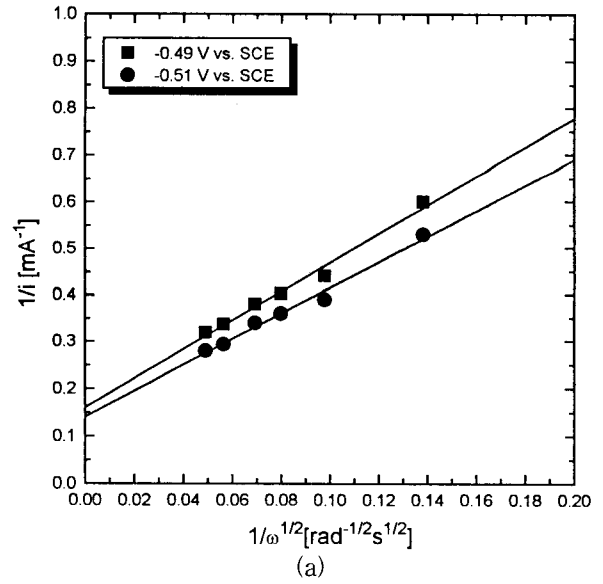
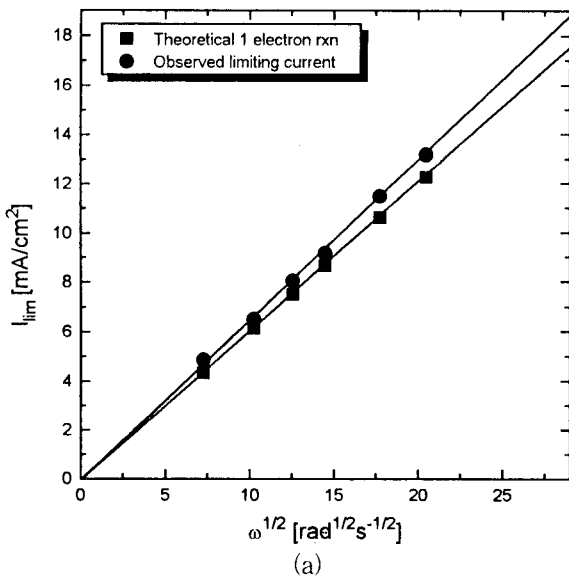


Fig. 6. The plots of limiting current density versus square root of rotation speed for cathodic reduction of copper(II) ion on titanium electrode((a) 0.01M CuCl/4M HCl (b) 0.01M CuCl₂/4M HCl).

Fig. 7. The plots of i^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ for the reduction of copper(II) ion ((a) 0.01M CuCl/4M HCl (b) 0.01M CuCl₂/4M HCl).

부터 환원반응에 대한 속도상수를 구하였다. 두 다른 환원전위에 대한 속도상수값은 Table 3과 같이 Cu(II)의 환원반응속도가 Cu(I)에 비해 약 10배정도 크게 나타났다. 따라서 본연구에서 Cu(I):Cu(II)의 농도비가 1:4임을 고려할 때 구리의 석출은 Cu(II)→Cu(I)→Cu₂단계에 걸친 환원에 의함을 알 수 있었다.

Table 3. Values of Kinetic Constant for Copper Reduction on Titanium Electrode at 40°C

Copper ion	Potential [V] vs. SCE	k_f (cm/s)
Cu(I)	-0.49	$2.283 \times 10^{-2} \pm 0.016$
	-0.51	$2.591 \times 10^{-2} \pm 0.015$
Cu(II)	-0.49	$2.173 \times 10^{-1} \pm 0.022$
	-0.51	$2.510 \times 10^{-1} \pm 0.015$

3.3. 음극실의 Cu(II) 농도에 따른 영향

음극에서 구리 석출시에 석출된 구리의 화학적 재용출이 전류효율을 감소시키는 주요 인자로 확인되었으며, 이에 대한 원인을 규명하기 위하여 일정질량의 금속구리를 12 M 염산(A)과 18 M 황산(B)에서 약 2일동안 반응시킬 경우 A의 경우 모두 용해된 반면, B의 경우 구리의 용출이 매우 미세하였다. 이는 용액중의 Cl⁻이온이 구리를 공격하여 copper halide를 형성함으로써 구리의 용출을 촉진시키기 때문이며, 이는 NaCl과 KCl용액에서도 확인할 수 있었다[16~18]. 산성분위기하에서의 Cl⁻이온은 금속구리를 용해시켜 univalent dichlorocuprate(I) ion [CuCl₂], divalent trichlorocuprate(I) ion [CuCl₃]²⁻ 과 [Cu₂Cl₃]를 형성함으로써, 높은 용해도를 가지게 되는데 CuCl이 염산에 용해되는 것도 이러한 착화합물을 형성하기 때문이다[15]. 이러한 용액은 물로 희석하면 착화합물 이온은 분해되어 CuCl형태의 백색가루로 침전함을 알 수 있었는데, CuCl이 난용성물질임 (0.11 g/l at 25°C)을 확인시켜 주고 있다. 또한, Cu(II)가 구리의 용출에 미치는 영향을 고려하기 위해 4M 염산하의 CuCl₂ 용액(C)과 4M 황산하의 CuSO₄용액(D)에서 반응시킬 경우 C의 경우 구리가 매우 빠른 속도로 용출한 반면, D의 경우 구리의 용출을 거의 확인할 수 없었는데, 이는 구리의 용출이 Cu(II) 보다도, 산성분위기하에서의 Cu(II)의 착화합물에 기인하는 것이며, 이는 [CuCl₃]⁻, [CuCl₄]²⁻ 와 같은 형태를 가질 것으로 생각된다. 이러한 결과는 C와 D의 조건에서 티타늄전극 표면위로 구리의 석출실험을 한 경우에 D의 경우가 dendrite성장속도가 빠르게 나타났던 점에서도 확인할 수 있었다. 또한, 용액중의 Cu(II)는 pH=log(1/[Cu²⁺]/2)와 같은 식에 의해 용액의 pH를 감소시키는 역할도 함께 수행하게 된다[15]. 이러한 결과를 기초로 하여 전해실험을 실시할 경우 음극전해질의 Cu(II)는 용액중의 Cl⁻와 착화합물을 형성하여, 음극에서의 전기화학적 석출반응에 대한 경쟁반응으로서 구리를 계속 용출시키므로, 용액중의 Cu(II)의 농도가 전류효율에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. Fig. 8에서와 같이 구리석출에 대한 전류효율은 음극전해질의 농도에 크게 의존함을 알 수 있는데, 구리이온의 농도가 점점 감소할 경우 전류효율은 직선적으로 증가하여 12 g/l에서 최대값을 보이다가 급격히 감소함을 보이고 있다. 이는 농도가 진하면 구리가 재용출되며, 12 g/l 이하에서는 구리의 전착에 대한 수소 발생량이 상대적으로 증가하여 구리 석출에 대한 한계 농도를 가짐을 알 수 있다.

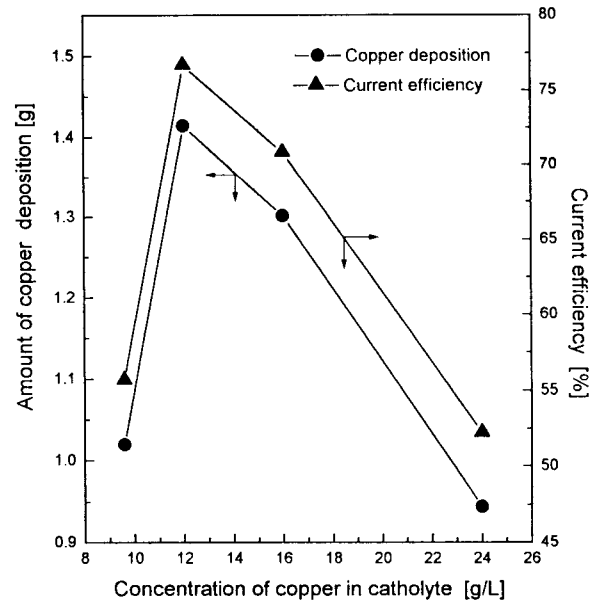


Fig. 8. Effect of copper concentration in catholyte on the copper deposition amount and current efficiency (30°C, 360mA/cm²).

3.4. 전류밀도 변화에 따른 영향 및 수소 발생

음극에서의 구리의 석출반응시 구리의 석출형태를 결정짓는 요인은 전류밀도로서, 티타늄전극의 경우 23.4 mA/cm²이상의 전류밀도에서는 구리의 석출이 수소의 발생과 함께 dendrite 형태를 가짐을 알 수 있었다[19~20]. 이는 황산하의 CuSO₄용액중에서 구리 석출 실험을 수행한 결과 수소 발생이전의 매우 낮은 전류밀도에서는 전착이 매우 균일하게 되어 빛의 반사율이 높아 밝은 구리빛을 가진 반면, 수소 발생을 동반하는 전류밀도 이상에서는 dendrite구조로서 매우 다공성이므로 빛의 반사율이 감소함으로써 자주색을 띠는 현상을 확인할 수 있었다. 따라서, 이 경우에는 전류밀도가 낮을수록 전류효율은 증가함을 알 수 있다. 그러나, 전해질이 4M 염산, CuCl₂를 포함할 경우 음극에서 석출된 구리를 재용출시키기 때문에, 이를 최소화 하기 위해서는 전류밀도를 증가시켜 화학적 용출속도보다 전기화학적 석출속도를 크게 할 필요가 있다. Fig. 9에서 보듯이 전류밀도가 증가할수록 구리석출에 대한 전류효율은 급격히 상승함을 알 수 있는데, 이는 전기화학적 반응속도를 지배하는 전류밀도의 상승에 따른 구리의 석출속도가 용출속도를 현저히 능가함을 입증해주고 있다. 전류밀도 360 mA/cm²에서 99%이상의 가장 높은 전류효율을 보이나, 그 이상에서는 효율이 점차적으로 감소함을 알 수 있는데, 이는 음극전위의 상승에 따른 수소발생이 현저해지기 때문이다. 따라서, 360 mA/cm²부근이 최적 전류밀도임을 알

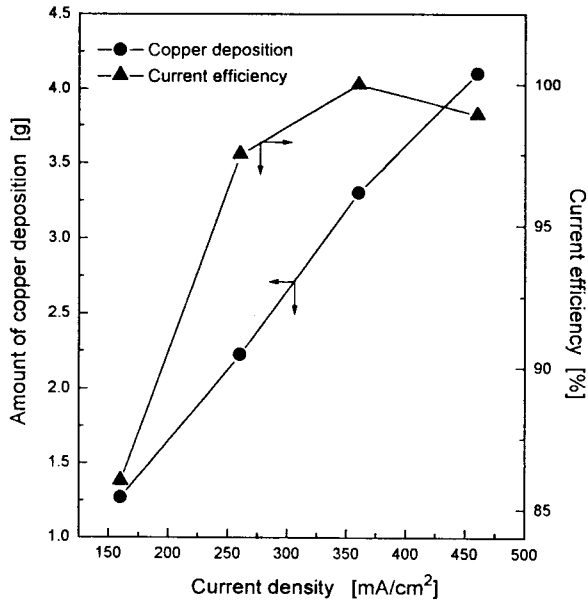
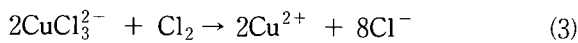


Fig. 9. Effect of current density on the copper deposition and current efficiency.

수 있으며, 일정시간동안 전해시킬 경우 특정시간 이후에 전류효율이 감소 경향을 보이고 있는 것은 용액중의 구리이온이 모두 석출된 후 수소발생이 격렬해지기 때문으로 생각된다. 따라서, 음극전해질중의 구리이온 농도를 어느 한계치 이하로 떨어지지 않게 하는 것도 전류효율 감소 방지를 위한 하나의 수단이라고 할 수 있다. 또한, 전류밀도의 증가에 따른 cell 전압의 증가는 전력량을 결정하여 경제성에도 큰 영향을 줄 수 있으나, 이는 양극간 거리를 좁힘으로서 방지할 수 있었다.

이와 함께, 양극에서의 염소기체 발생에 미치는 영향을 조사하기 위하여 동일 시간동안 다른 전류밀도에서 전해 후 양극전해질의 전위를 측정하여 Fig. 10에 나타내었다. 전류밀도의 증가에 따라 Cu(I)의 산화량이 많아지면서 전위(Pt vs. Ag/AgCl/4M KCl)가 상승하였으며, 450 mA/cm²의 인가 전류밀도에서는 순수한 CuCl₂ 전위인 0.625V를 훨씬 초과하는 전위를 나타내었다. 그리고 360mA/cm²의 인가시에는 Cu(II)/Cu(I)의 비가 49, 즉 Cu(II)가 전체 구리이온의 98%에 도달하였으나, 염소기체의 발생은 관찰되지 않았다. 이는 Cu(I)의 산화와 함께 발생하는 극미량의 염소기체는 다음의 반응식(3)에 의하여 Cu(I)의 산화를 촉진시키며[15], 용액내에 존재하는,



Cu(I)이 모두 산화되었을 때 염소기체가 발생하는 것으로 추정된다. Fig. 11은 160mA/cm²에서 전해시간에

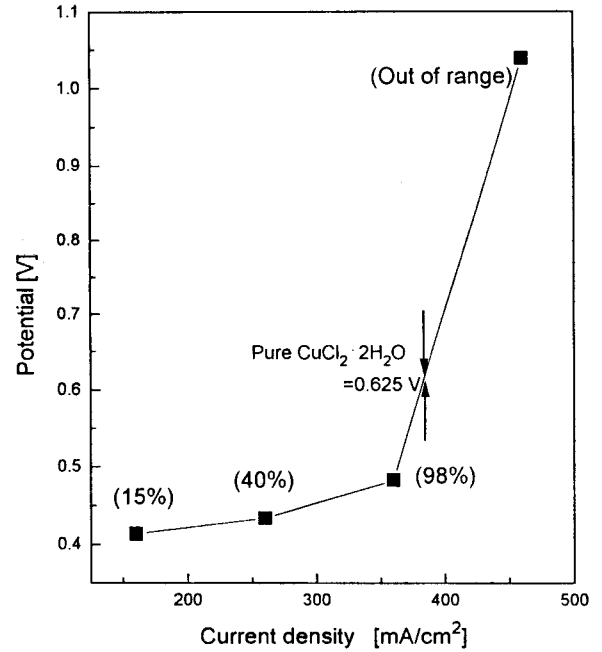


Fig. 10. Potential of anolyte measured between Pt and Ag/AgCl electrode a function of current density (initial potential ; 0.404V at 30°C).

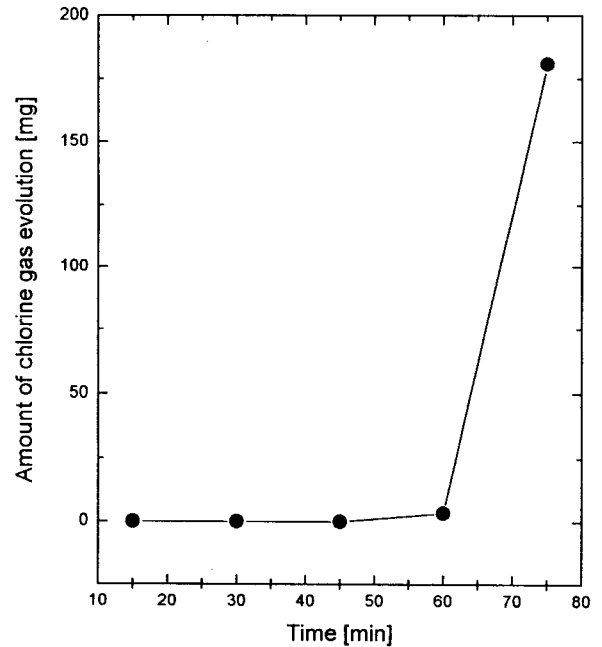


Fig. 11. Variation of chlorine gas evolution with the increase of electrolysis time (40°C, 360mA/cm²).

따른 염소기체 발생량을 조사한 것으로, 일정시간이 경과하기 전까지는 염소기체 발생이 일어나지 않았으며, Cu(I)이 모두 산화된 후 급격한 염소발생이 관찰되고 있으며, 이 결과는 Fig. 10의 관찰과 일치함을 보여준다. 그리고 Fig. 10에 나타난 염소가 발생한 후 급격한 전위

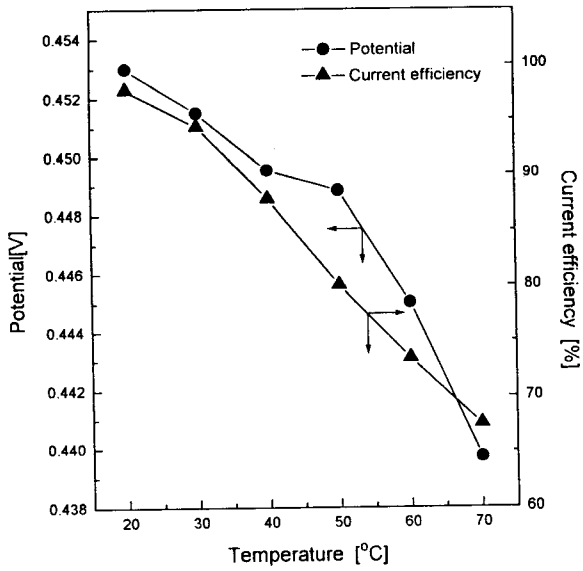
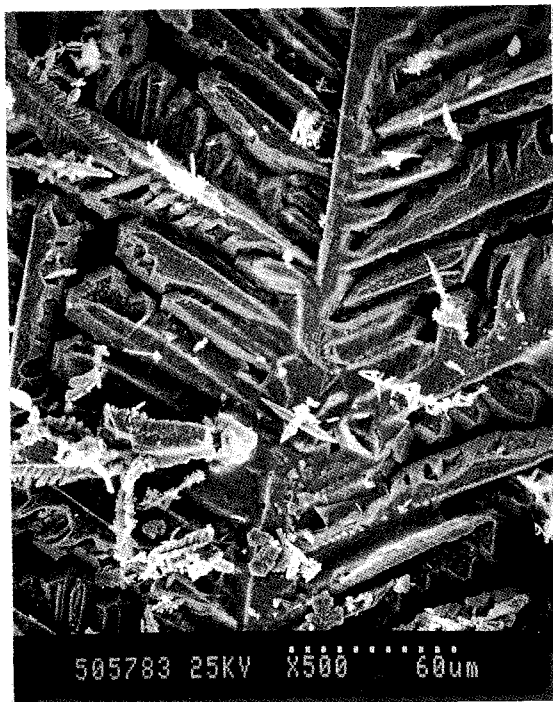


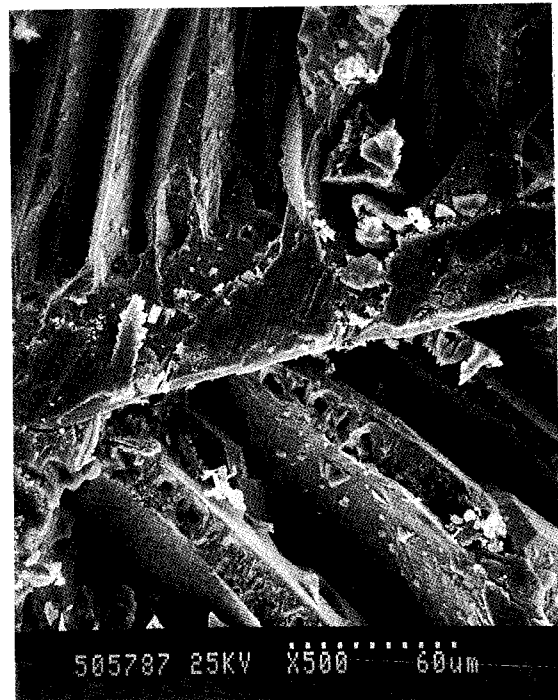
Fig. 12. Effect of temperature on the potential of anolyte measured between Pt and Ag/AgCl electrode and current efficiency (360mA/cm).



(a)



(b)



(c)

Fig. 13. Scanning electron microscopes of deposited copper at various temperatures ((a) 20°C (b) 30°C (c) 40°C).

의 상승은 분명하지는 않지만 용액중의 염소기체에 의한 영향으로 생각된다. 실질적으로 양극에서의 염소기체의 발생은 전극과 반응기의 부식에 치명적인 영향을 줄 수 있고, 대기중으로의 방출시 매우 위험하므로 이에 대한

제어를 통해 그 발생을 최대한 억제하여야 하며, 이를 위하여 양극전해질중에 Cu(I)이 항상 존재하여야 함을 알 수 있었다.

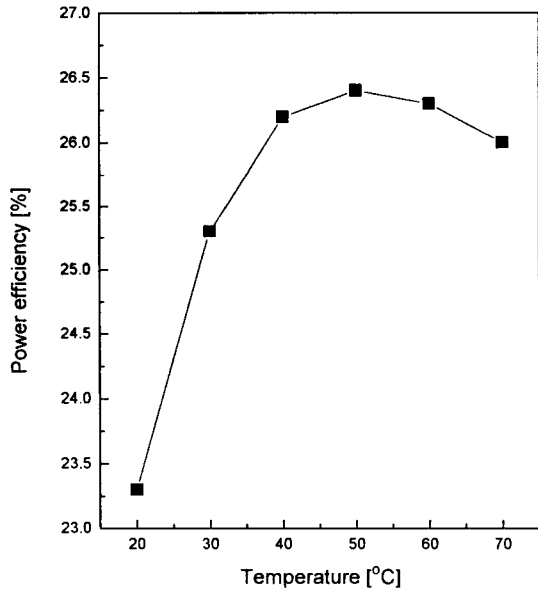


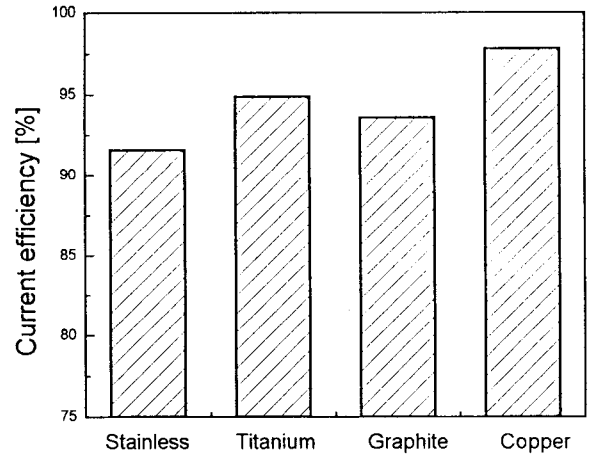
Fig. 14. Effect of temperature on the power efficiency of electrolytic cell.

3.5. 온도에 따른 영향

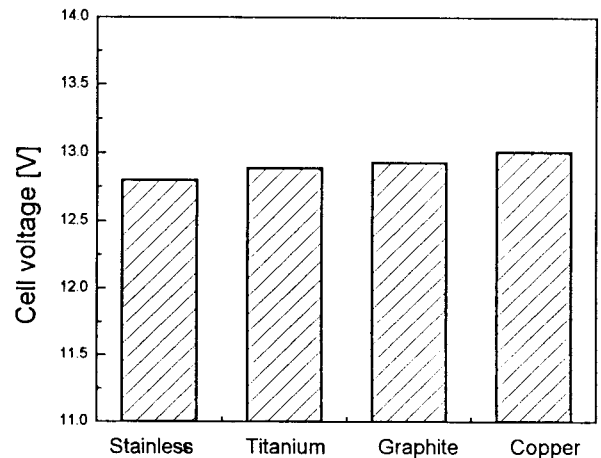
온도에 따른 양극전해질의 전위 변화 및 구리 석출 전류효율과 이때 생성된 구리의 형태를 Fig. 12와 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 12에서는 온도가 증가함에 따라 양극전해질의 전위와 구리 석출 전류효율 모두 감소하는 것을 알 수 있으며, Fig. 13에서와 같이 석출된 구리의 형상은 dendrite형태로서 그 크기가 점점 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 온도가 증가함에 따라 양극에서의 부반응이 증가하며, 용액중의 Cl^- 이온이나, $[CuCl_3]^-$, $[CuCl_4]^{2-}$ 와 같은 착화합물이 활성을 가지게 되어 석출되는 구리의 용출을 촉진시켜, 석출 속도를 감소시키기 때문으로 생각된다. 또한, 이러한 활성이온들은 석출되는 구리의 에너지밀도가 높은 dendrite 끝부분보다는 에너지밀도가 낮은 다른 부분을 공격하여 크기의 변화가 생기는 것으로 추정된다. 따라서, 온도가 낮을수록 전류효율 및 Cu(I)의 산화에는 좋은 영향을 미치는 것으로 생각되나, 낮은 온도에서는 cell 전압이 높아 전력량의 소모를 증대시키므로 최적 온도범위의 설정은 필수적이라고 할 수 있다. 온도에 따른 전압효율을 측정하여, 이를 Fig. 12의 전류효율과 곱함으로써 Fig. 14와 같은 전력효율을 구하였으며, 이로부터 약 50°C에서 최대전력효율을 나타내는 것을 알 수 있었다.

3.6. 전극 물질의 종류에 따른 효과

양극으로 사용한 흑연은 양극 재질로서 비교적 양호함을 알 수 있었으나, 장시간 사용시 용출문제가 대두되



(a) Current efficiency



(b) Cell Voltage

Fig. 15. Effect of cathode material on the current efficiency and cell voltage.

기도 하였으며, 그 다공성에 따라 Cu(I)의 산화에 대해 매우 큰 차이를 보임을 알 수 있었다. 다공질 흑연을 양극으로 사용할 경우, 비 다공질 흑연에 비해, 염소 기체 발생은 격렬하나 Cu(I)의 산화정도는 미약하였는데, 이는 Cu(I)이 세공속에서 Cu(II)로 산화되어 모용액내로 확산되는 속도가 용액내의 Cu(I)이 다공성 전극내로 확산하는 속도보다 느리게 되어 세공내에 Cu(I)의 결핍을 가져오게 되어 염소기체가 발생하기 때문으로 추정되며, 이를 Table 4에 나타내었다. 또한, 티타늄은 양극 재질로서는 매우 부적합하여 Cu(I)의 산화반응을 전혀 진행시키지 못하였는데, 이는 표면에 부동태인 TiO_2 를 형성하기 때문인 것으로 추정된다. 음극의 경우 실용가능한 4가지 전극을 비교할때, 구리가 수소에 대한 과전압이 가장 높을 뿐만 아니라, 구리 석출 전류효율도

Table 4. Characteristics Of Graphite Anodes On Chlorine Gas Evolution

	Graphite	
	Non-porous	Porous
Potential of anolyte [V] (Pt vs. Ag/AgCl/4M KCl)	0.4515	0.4267
Chlorine gas evolution [mg]	0	8.33

가장 좋았다. 그러나, 구리 전극의 경우 전착된 구리를 회수하는 측면에서는 좋지 않았는데, 이는 전착된 구리와 구리 전극사이의 결합력이 흑연이나 티타늄에 비해 높아 회수율이 감소하는 것으로 생각되며, 이를 Fig. 15에 나타내었다. 또한, 구리, 스테인레스 모두 산성 전해질 하에서 내식성이 좋지 않았으므로, 흑연이나 티타늄이 전착된 구리의 회수나 내식성면에서 비교적 양호한 재질임을 알 수 있었다.

4. 결 론

양이온 교환막으로 분리된 회분식 전해조를 이용하여 인체회로기관 식각폐수로부터 양극에서 Cu(I)를 Cu(II)로 산화하며, 음극에서 Cu(I) 또는 Cu(II)를 금속구리 형태로 회수하는 연구를 행하여 다음의 결과를 얻었다.

양극에서 구리의 전체질량을 120 g/l로 유지시키고 Cu(I)/Cu(II)의 질량비를 변화시키면서 측정된 전위차는 Nernst식을 만족시켰다. 그리고 산화에 따른 용액내의 Cu(I)의 감소는 급격한 전위증가와 함께 염소이온의 산화에 의해 염소기체를 발생하게 되며, 따라서 이의 억제에 위하여는 Cu(I)을 일정농도 이상으로 유지하고, 전극은 표면에서 물질전달이 쉬운 비다공성 탄소전극이 유리하였다. 음극에서는 dendrite형태의 구리석출과 함께 용액내의 Cu(II)이 Cl⁻과의 착화합물 형성에 의하여 석출된 구리의 재용출과 수소가스의 발생이 일어나면서 전류효율의 변화를 가지고 오며, 전류밀도가 낮을 때에는 재용출이 커짐에 따라 전류효율이 감소함을 알 수 있었다. 그리고 전해온도의 증가는 구리의 용출을 증가시켜 전류효율은 감소하는 반면, 전극간의 전압이 낮게 되어 50°C에서 최대의 전력 효율을 나타내게 된다. 최적 전류밀도는 360 mA/cm²이며, Ti와 흑연이 음극과 양극 재료로서 우수한 특성을 나타내었다.

감 사

본 연구는 환경부 및 통상산업부지원 선도기술개발사

업(G7)의 일환으로 수행되었으며, 연구비를 지원해 주신 삼성전기(株)에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. F. C. Walch and G. W. Reade, "Environmental Oriented Electrochemistry", C.A.C. Sequeira, 5~19, Elsevier, Amsterdam(1994).
2. D. Pletcher and F. C. Walsh, "Industrial Electrochemistry", 2nd ed., 468~477, Chapman & Hall, New York(1990).
3. M. R. Hillis, *Trans. Inst. Met. Finishing*, **57**, 73(1979).
4. Y. Tanimura, T. Itoh, M. Kato, and Y. Mikami, *Denki Kagaku*, **63**, 739(1995).
5. E. Konstantouros and K. Hoeck, US Pat. 4,388,276.
6. M. R. Hillis, US Pat. 4,468,305.
7. 羽生博彦, JP Pat. 61-67778.
8. 羽生博彦, JP Pat. 61-67779.
9. 羽生博彦, JP Pat. 61-64888.
10. D. S. Flett, "Ion exchange membrane", 1st ed., 39~53, Ellis horwood Ltd., London(1983).
11. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", 283~292, John Wiley & Sons, New York(1980).
12. American Public Health Association, American Water Works Association, American Pollution Control Federation; "Standard Methods for the examination of water and wastewater", PortCity Press, 17th ed., 4-48, Baltimore(1989).
13. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", p91~110, John Wiley & Sons, New York(1980).
14. Y. Wakura, M. Iwai, K. Nabeoka, and H. Majima, *Denki Kagaku*, **48**, 104(1980).
15. M. C. Sneed, J. L. Maynard, and R. C. Brasted, "Comprehensive Inorganic Chemistry", 2 47~78, D.Van Nostrand company Inc.(1954).
16. D. W. Hardesty and *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 168(1970).
17. Z. Nagy, J. P. Blaudeau, N. C. Hung, L. A. Curtiss, and D. J. Zurawski, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L87(1995).
18. W. H. Gauvin and C. A. Winkler, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 71(1952).
19. J. S. Langer, *Review of Modern Physics*, **52**, 1(1980).
20. F. Ogburn, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 870(1964).